

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-259543
 (43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl. C07D233/58
 C07D233/60
 H01M 14/00

(21)Application number : 07-348992 (71)Applicant : ASULAB SA
 (22)Date of filing : 21.12.1995 (72)Inventor : GRAETZEL MICHAEL
 BONHOTE PIERRE
 DIAS ANA-PAULA

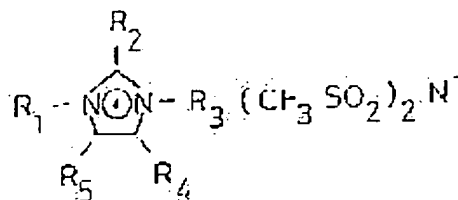
(30)Priority
 Priority number : 94 3862 Priority date : 21.12.1994 Priority country : CH
 94 9415704 27.12.1994 FR

(54) HYDROPHOBIC LIQUID SALTS, THE PREPARATION THEREOF AND THEIR APPLICATION IN ELECTROCHEMISTRY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel liquid hydrophobic salt that has a low viscosity at an ambient temperature and is useful as an electrolyte solvent in electrochemical photovoltaic cells.

SOLUTION: This electrolyte solvent is a hydrophobic liquid salt represented by the formula (R1 and R3 are each a 1-8C straight or branched chain alkyl radical, fluoroalkyl radical, alkoxy radical; R2, R4 and R5 are each H, a 1-3C alkyl radical), typically methyl-1-butyl-3-imidazolium bis(trifluoroamide) or ethyl-1-butyl-3-imidazolium bis(trifurylamide) or the like. The hydrophobic liquid solid is prepared by allowing an imidazolium halide substituted with R1-R5 (preferably bromide or iodide) to react with an alkali metal (preferably Li) bis(trifurylamide) in an aqueous medium and separating the resultant product from the reaction mixture by decantation.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.08.2002
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259543

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 233/58			C 0 7 D 233/58	
233/60	1 0 1		233/60	1 0 1
H 0 1 M 14/00			H 0 1 M 14/00	P

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-348992	(71) 出願人	591077058 アスラブ・エス アー ASULAB SOCIETA ANON YME スイス国 シイエイチ-2501・ビエンヌ・ ファウボオ ドウ ラク・6
(22) 出願日	平成7年(1995)12月21日	(72) 発明者	ミヒャエル・グレッツェル スイス国 シイエイチ-1025 サンーシュ ルビス・シュマン ドウ マルクイサ・7 アー
(31) 優先権主張番号	0 3 8 6 2 / 9 4 - 5	(74) 代理人	弁理士 山川 政樹
(32) 優先日	1994年12月21日		
(33) 優先権主張国	スイス (CH)		
(31) 優先権主張番号	9 4 1 5 7 0 4		
(32) 優先日	1994年12月27日		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

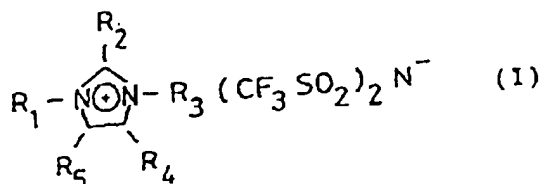
(54) 【発明の名称】 疎水性液状塩とその生成法ならびに電気化学への応用

(57) 【要約】 (修正有)

る。

【課題】 N, N'-ジアルキルイミダゾリウムカチオンとビスートリフルオロメタンスルホニルアミド (CF₃SO₂)₂N⁻アニオンを有し、かつ周囲温度で低粘性である新規の液体疎水性塩を提供すること。

【解決手段】 一般式 (I) を有する疎水性液状塩。



〔式中、R₁とR₃は、各々炭素原子数1～8の直鎖または分岐鎖のアルキルラジカル、フルオロアルキルラジカルあるいはアルコキシアリルラジカルを表し、R₂、R₄ならびにR₅は、各々水素原子または炭素原子数1～3のアルキルラジカルを表す。〕

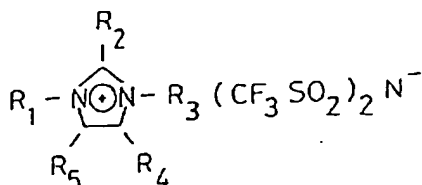
【効果】 式 (I) の疎水性液状塩は、電気化学式光電池などの電気化学系の溶媒として、また極性非プロトン性溶媒を必要とする合成用の溶媒として有利に使用でき

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式を有する疎水性液状塩であって、

【化1】



上式で、 R_1 と R_3 は同じまたは異なる基であり、各々炭素原子数1～8の直鎖または分岐鎖のアルキルラジカル、フルオロアルキルラジカル、またはアルコキシアルキルラジカルを表し、 R_2 、 R_4 ならびに R_5 は同じまたは異なる基であり、各々水素原子または炭素原子数1～3のアルキルラジカルを表すことを特徴とする疎水性液状塩。

【請求項2】 R_1 または R_3 がメチル、エチル、ブチル、イソブチル、オクチル、メトキシエチル、または2, 2, 2-トリフルオロエチルラジカルを表し、 R_2 、 R_4 または R_5 が水素またはメチルあるいはエチルラジカルを表すことを特徴とする、請求項1に記載の疎水性液状塩。

【請求項3】 メチル-1-ブチル-3-イミダゾリウム-ビス-トリフルルアミドに相当することを特徴とする、請求項1に記載の疎水性液状塩。

【請求項4】 メチル-1-エチル-3-イミダゾリウム-ビス-トリフルルアミドに相当することを特徴とする、請求項1に記載の疎水性液状塩。

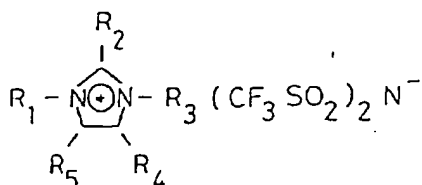
【請求項5】 エチル-1-ブチル-3-イミダゾリウム-ビス-トリフルルアミドに相当することを特徴とする、請求項1に記載の疎水性液状塩。

【請求項6】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 で置換したイミダゾリウムハロゲン化物を水性媒体中でアルカリ金属-ビス-トリフルルアミドと反応させること、これより得た生成物をデカンテーションによって分離すること、請求項1に記載の疎水性液状塩の生成方法。

【請求項7】 ハロゲン化物が臭化物またはヨウ化物であり、アルカリ金属がリチウムであることを特徴とする、請求項6に記載の生成方法。

【請求項8】 下記的一般式を有する疎水性液状塩を極性非プロトン性溶媒として含有する電解質組成物であって、

【化2】



上式で、 R_1 は炭素原子数1～5のアルキルラジカルを

2

表し、 R_3 は炭素原子数1～8の直鎖または分岐鎖のアルキルラジカル、フルオロアルキルラジカルまたはアルコキシアルキルラジカルを表し、 R_2 、 R_4 および R_5 はそれぞれ水素原子、または炭素原子数1～3のアルキルラジカルを表すことを特徴とする電解質組成物。

【請求項9】 ヨード/三ヨウ化物のカップルと会合している請求項8に記載の電解質組成物を含有する電気化学光電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 N 、 N' -ジアルキルイミダゾリウムカチオンとビス-トリフルオロメタンスルホン酸アミド $(CF_3 SO_2)_2 N^-$ （別称ビス-トリフルルアミド）アニオンを有し、かつ周囲温度で低粘性である新規の液体疎水性塩に関する。

【0002】本発明はまた、電気化学または合成に応用し得る疎水性極性溶媒、たとえば電気化学光電池用の電解質組成物の溶媒として上記塩を使用する方法に関する。

【0003】

【従来の技術】置換イミダゾリウムカチオンとトリフルオロメタンスルホン酸エステルアニオン（別称トリフラート）を有し周囲温度で液体である塩はすでに知られている。このような化合物については、E. J. CooperとE. J. M. O'Sullivanが刊行物（The Electrochem. Soc. 会報92-16巻（1992））に記述している。これら化合物の粘性はさまざまであるが、周囲温度で固体（融点32℃）であるドデシル-1-エチル-3イミダゾリウムトリフラート以外はすべて水と混和性（親水性）である。

【0004】米国特許第4505997号は、新規の化合物、すなわち対応するテトラブチルアンモニウムからイオン交換によって得たアルカリ金属のビス-トリフルルアミドについて記述している。これらの塩は一次または二次化学電池製造用の固体電解質を生成するためにポリマーマトリックスに混入される固体化合物である。また、これらの塩は強度に親水性であると記述され、本発明者等はそれを実質的にビス-トリフルルアミドアニオンの特性であると考えている。

40

【0005】驚くべきことに、置換イミダゾリウムカチオンとビス-トリフルルアミドアニオンから成る塩が周囲温度で液状であり、疎水性であり、かつその粘性もわずかに高いだけであり、従ってイオン移動度、比較的高い伝導率、高い熱安定性（少なくとも300℃まで）、周囲温度において微小な蒸気圧、さらに150℃でも0.1ミリバール未満の蒸気圧、広い範囲の電気化学的安定性（ヨード/三ヨウ化物のカップルと比較すると少なくとも-2V～2V）などが有利となること、そしてこれらすべての特性のおかげでこの種の塩は電気化学式光電池などの電気化学系の溶媒として、また極性非プロ

トン性溶媒を必要とする合成用の溶媒として有利に使用できることが判明した。

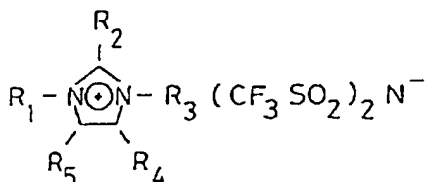
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、N, N'-ジアルキルイミダゾリウムカチオンとビスートリフルオロメタンスルホンアミド (CF₃SO₂)₂N⁻ (別称ビスートリフルアミド) アニオンを有し、かつ周囲温度で低粘性である新規の液体疎水性塩を提供すること、ならびに上記塩の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の化合物は、下記の一般式で表すことができ、

【化3】

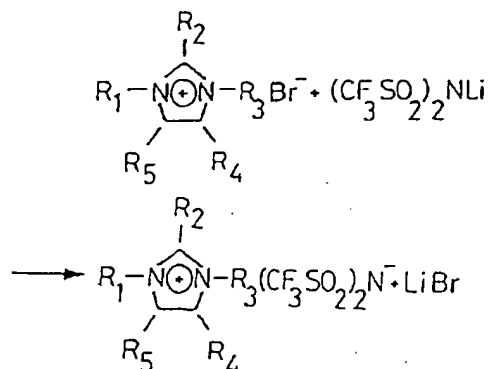


上式で、R₁とR₃は同じまたは異なる基であり、各々炭素原子数1~8の直鎖または分岐鎖のアルキルラジカル、フルオロアルキルラジカルあるいはアルコキシアルキルラジカルを表し、R₂、R₄ならびにR₅は同じまたは異なる基であり、各々水素原子または炭素原子数1~3のアルキルラジカルを表す。

【0008】好ましくは、R₁またはR₃はメチル、エチル、ブチル、イソブチル、オクチル、メトキシエチル、あるいは2, 2, 2-トリフルオロエチルラジカルを表し、R₂、R₄、またはR₅は水素原子あるいはメチルまたはエチルラジカルを表す。

【0009】本発明はまた、アルカリ金属、好ましくはリチウムのビスートリフルアミドと置換イミダゾリウムハロゲン化物、好ましくは臭化物またはヨウ化物とを下記の反応図のとおり水性媒体中でイオン交換させることによって上記化合物を得る方法にも関する。

【化4】



リチウムビスートリフルアミドは、たとえば3M社(米国ミネソタ州セントポール)から市販されている化合物である。

【0010】アルカリ金属のビスートリフルアミドは

また、欧州特許第0096629号に記述されているペルフルオロアルカン無水スルホン酸から出発する方法、あるいはJ. R. ForopoulosとD. D. Desmarteauが記述している(Inorg. Chem. 23, 3720~3723 (1984))ペルフルオロアルカンスルホン酸のフッ化物から出発する方法など、既知の従来技術によって生成することも可能である。

【0011】置換イミダゾリウムハロゲン化物は、アルキルハロゲン化物R₃xとR₁、R₂、R₄およびR₅で適当に置換したイミダゾールとを有機溶媒中で攪拌しながら反応させるという既知の方法を用いて得る。

【0012】

【発明の実施の形態】下記の実施形態では、本発明による幾つかの化合物の生成法について記述し、またそれら化合物を電解質溶媒として有利に使用するに相当ならしめている物理化学的および電気化学的特性について記述するが、それら実施形態は本発明を限定するものではない。

【0013】実施形態1

メチル-1-ブチル-3-イミダゾリウム-ビスートリフルアミド

0.1モル(8.2g)のメチル-1-イミダゾールを反応槽中でトリクロロエタン200mlに溶解し、そこにトリクロロエタン100mlと臭化ブチル0.12モル(16.44g)との溶液を周囲温度下で激しく攪拌しながら少量ずつ添加した。その混合液を還流しながら2時間加熱し、その後デカントした。メチル-1-ブチル-3-臭化イミダゾリウムが液状で分離する。その臭化物を50℃のトリクロロエタン100mlを用いて二度洗浄し150℃、0.1mバールの低圧の条件下でロータベバ(Rotavapor)中で一時間乾燥して、15.3g(収率70%)のメチル-1-ブチル-3-臭化イミダゾリウムを得た。

【0014】上記の段階で得られた臭化物50mmol(11g)を50mlの水に溶かし、そこに50mlの水と50mmol(14.35g)のリチウムビスートリフルアミドの溶液を一度に添加した。溶液はただちに濁り、デカントした後は二相に分離する。上澄の水性相を除去した後、液状塩を50mlの水で二度洗浄し、その後150℃および0.1mバールの低圧の条件下で一時間乾燥した。これより屈折率n_D²⁰=1.4271を有し水と非混和性の無色の液体である本発明の生成物18.9g(収率90%)が生成された。この液体の凝固点は-25℃未満である。得られた生成物の疎水性は、予め水に飽和させた生成物をカール・フィッシャー法で滴定すると水含有量が体積でわずかに1.4%であることから確認される。

【0015】20℃で本発明の化合物の密度測定を行うと、d=1.429g・cm⁻³の値が得られ、Haak

e ボール・マイクロ粘度計を用いて20℃で動粘度測定を行うと、粘性係数 $\eta=52.4 \text{ cP}$ が得られる。

【0016】比較のために示すと、従来技術で既知の同族化合物、メチル-1-ブチル-3-イミダゾリウムトリフラートは融点16℃、水に可溶性で、粘性 $\eta=90 \text{ cP}$ の成分である。

【0017】また、本発明の化合物は300℃までは熱安定性が高く蒸気圧は非常に低い(150℃で0.1mPa)ことも判明した。

【0018】Autolabポテンシostat周波数分析器を用いて20℃で液状塩の伝導率を測定すると $\sigma=3.88 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、トリフラート同族体($\sigma=3.68 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$)と同程度の値である。

【0019】図1に示すサイクロ電圧電流図は、同じ液*

凝固点

水含有量(カール・フィシャー)：

$d^{20}=1.52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$n_D=1.4231$

【0021】実施形態1と同様の条件下で得られたサイクロ電圧電流図は、本発明の化合物が-2.0V~+2.2Vの電気化学的範囲を有することを示している。

【0022】実施形態3

エチル-1-ブチル-3-イミダゾリウム-ビス-トリ*

凝固点

水含有量(カール・フィシャー)：

$d^{20}=1.52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$n_D=1.4285$

下記のカチオンのトリフルアミドは、置換基の異なるイミダゾールから出発する点以外は実施形態1~3と同様にして生成された。メチル-1-メチル-3-イミダゾリウム、メチル-1-メトキシエチル-3-イミダゾリウム、メチル-1-1,2,2-トリフルオロエチル-3-イミダゾリウム、エチル-1-エチル-3-イミダゾリウム、メチル-1-メチル-2-エチル-3-イミダゾリウム、エチル-1-メチル-2-エチル-3-イミダゾリウム、メチル-1-エチル-3-メチル-5-イミダゾリウム、エチル-1-エチル-3-メチル-5-イミダゾリウム、エチル-1-イソブチル-3-イミダゾリウム、メチル-1-オクチル-3-イミダゾリウム。

【0023】実施形態4

電解質溶媒として疎水性液状塩を有する電気化学式光電池

国際特許出願WO第94/04497号が記述している型の電気化学式光電池であって、20 μm 離して設置した二つの電極集合体から成り、片方の電極は0.3 μm 厚さのTiO₂ナノ微粒子層で覆われ、さらにその表面に増感剤としてシスジチオシアネート-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラートルテニウムII)を可視光線の吸収が波長520nmでわずか5%

* 状態中で表面積0.78mm²の白金の作用電極および同金属の基準電極をヨード/三ヨウ化物のカップルと接触させて、掃引電圧50mVs⁻¹で、20℃で測定したものであるが、その図から本発明の化合物が-2.0V~+2.2Vの範囲で電気化学的に非常に安定していることが分かる。

【0020】実施形態2

メチル-1-エチル-3-イミダゾリウム-ビス-トリフルアミド

第1段階で0.12モルの臭化ブチルの代わりに0.25モル(27.75g)の臭化エチルを使用する点を除き実施形態1と同様に2段階方式を用いて生成を行うと、下記の物理化学的特性を有する無色で液状の本発明の生成物が54g(収率78%)得られた。

< -25℃

1.4%

$\eta=34.3 \text{ cP}$

$\sigma=8.84 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$

※トリフルアミド

0.1モル(9.6g)のエチル-1-イミダゾールから出発する点を除き実施形態1と同様の手順を実施すると、下記の物理化学的特性を有する無色で液状の本発明の化合物が13g(収率60%)得られた。

< -25℃

1.3%

$\eta=47.6 \text{ cP}$

$\sigma=4.12 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$

になる量だけ吸収させた、電気化学式光電池を製造した。電極間の自由空間は、溶媒として実施形態1の液状塩、10重量%のメチルヘキシルイミダゾリウムヨウ化物、および10mモルのヨウ素から成る電解質で満たした。

【0024】標準直射日光照度(AM1)の1/100に相当する照度のもとで530mVの開路電圧と27 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の短絡電流が得られた。

【0025】溶媒として実施形態2の液状塩、10重量%のメチルヘキシルイミダゾリウムヨウ化物および5mモルのヨウ素からなる電解質を用いて同様の実験を繰り返した結果、550mVの開路電圧と25 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の短絡電流が得られた。

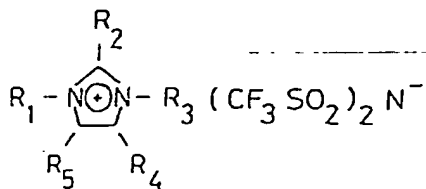
【0026】電解質溶媒として用いられる液状塩の疎水性によってTiO₂のナノ微粒子層の増感剤の脱着が低減することが可能となったことも留意すべきである。多くの極性非プロトン性溶媒と異なり、本発明による液状塩は三ヨウ化物に対して不活性である。

【0027】本実施形態は例示的なものとして示すものであり、当業者ならば本発明の疎水性液状塩を本発明の範囲から逸脱することなく、電気化学の分野において別の応用例で使うことができよう。

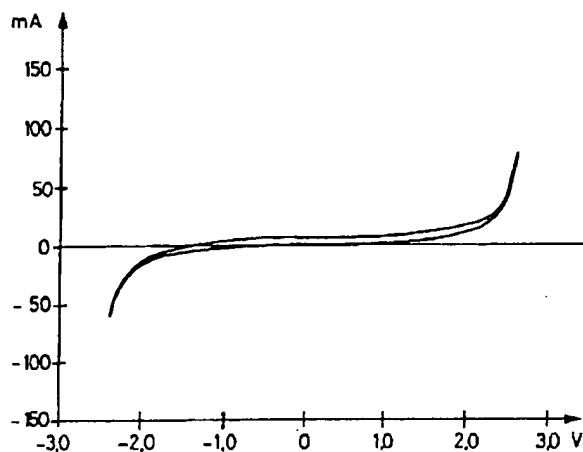
【図面の簡単な説明】

【図1】 サイクロ電圧電流図。

【化5】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ピエール・ボンノオット
 スイス国 シイエイチ-2000 ヌーシャテ
 ル・ポルトールージュ・19

(72)発明者 アナーポーラ・ディアス
 スイス国 シイエイチ-1006 ローザン
 ヌ・シュマン ドゥ シャンデュアー
 (番地なし)